# 特開平6-256960

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256960

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

 (51)Int.Cl.5
 識別記号
 庁內整理番号
 FI
 技術表示箇所

 C 2 3 C 18/28 18/52 B
 A
 B

 H 0 1 L 21/60 3 1 1 W 6918-4M
 A 7511-4E

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-57696 (71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目11番 3 号

(72)発明者 田宮 幸広

平成5年(1993)2月23日

(31) 優先権主張番号 特顧平5-15975 愛媛県新居浜市王子町 3-644

 (32)優先日
 平5(1993)1月5日
 (72)発明者 竹中 幹又

 (33)優先権主張国
 日本(JP)
 愛媛県新居浜

愛媛県新居浜市星越町12-12

(74)代理人 弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 銅被覆アラミド基板の製造方法

#### (57) 【要約】

(22)出顧日

【目的】 本発明は、アラミド樹脂フィルムの少なくとも一面に銅被覆層を形成した銅被覆アラミド基板を得るに際して、容易且つ密着性よく薄膜の銅被覆を形成した銅被覆アラミド基板を製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】 アラミド樹脂フィルムの少なくとも一面に銅被覆層を形成し銅被覆アラミド基板を製造するに際し、アラミド樹脂フィルムの少なくとも一面をヒドラジンとアルカリ金属水酸化物を含有する水溶液によってエッチング処理し、次いで無電解めっきのための触媒付与処理を行った後、該面に導電性金属の無電解めっき処理を施し、さらに必要に応じその上に銅被覆処理を行うことを特徴とする銅被覆アラミド基板の製造方法。

### 特開平6-256960

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アラミド樹脂フィルムの少なくとも一面に銅被覆層を形成して銅被覆アラミド基板を製造するに際して、アラミト樹脂フィルムの少なくとも一面をヒドラジンとアルカリ金属水酸化物を含有する水溶液によってエッチング処理した後、該エッチング面に無電解めっきのための触媒付与処理を行い、次いで該面に導電性金属の無電解めっき処理を施し、さらにその上に必要に応じ銅被覆処理を施すことを特徴とする銅被覆アラミド基板の製造方法。

【請求項2】 エッチング処理に際して用いる水溶液は、抱水ヒトラシンを1~15モルデ1、アルカリ金属水酸化物を0、5~5モルデ1の割合で含むものであり、且つ該水溶液の液温は10~50℃である請求項1記載の鋼被覆アラミド基板の製造方法。

【請求項3】 触媒付与処理において施される触媒金属は、バラジウム、銀、銅、ニッケル、コバルトおよび金のうちの何れか1種である請求項1記載の金属被覆アラミド基板の製造方法。

【請求項4】 無電解めっき処理によって形成する導電性金属膜が銅膜であり、該銅膜と、必要に応じその後に行う銅被覆処理により形成される銅被覆との厚さの合計が0.2~15μmである請求項1記載の銅被覆アラミド基板の製造方法。

【請求項 5 】 無電解めっき処理によって形成する導電性金属膜がニッケル、コバルトまたはそれらの合金で、その膜厚は 0 . 0 2  $\sim$  0 . 2  $\mu$  mであり、該導電性金属膜とその後に行われる銅被覆処理により形成される銅被膜との合計の厚さが 0 . 2  $\sim$  1 5  $\mu$  mである請求項 1 記載の銅被覆アラミト基板の製造方法。

【請求項6】 銅被覆処理における銅被覆の形成は、無電解めっき法または電気めっき法によって行われる請求項1記載の銅被覆アラミト基板の製造方法。

【請求項7】 ニッケル、コバルトまたはそれらの合金 膜の不純物含有か7重量%以下である請求項5記載の銅 被覆アラミト基板の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明はフレキシブルプリント基板(FPC)、テープ自動ボンディング(TAB)テープなどの素材となる銅被覆アラミド基板の製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近年になって電子機器の小型化、高速化によりFPCやTABテープにおいても高配線密度化、高機能化が要求されている。現在この要求に対して耐熱性の良好なホリイミド樹脂フィルムを絶縁基板材料として用い、その表面に銅被覆を形成した銅被覆ポリイミド基板がFPC、TABテープ用の基板として使用されている。しかしなから、ボリイミド樹脂は極めて高価な材

料であるために、その使用は高付加価値配線板用の用途 に限定せざるを得なかった。

【0003】そこで最近ではこのポリイミド樹脂基板に代わる安価な基板材料としてアラミト樹脂基板が開発された。アラミド樹脂は耐熱性では、ポリイミド樹脂に比較して若干劣るものの、引っ張り弾性率がポリイミド樹脂の3~4倍と優れており、フィルム基板として用いる場合にポリイミド樹脂フィルムと同程度の引っ張り弾性率を得るために必要なフィルム厚さは1/3から1/42と小さくできるなどの特徴を持っており、基板薄肉化の要求に応え得る材料として注目されている。

【0004】アラミト樹脂フィルムをFPC、TABテープ用基板の素材として利用する場合その表面に銅を被覆する必要があり、従来はアラミト樹脂フィルムと銅箔を接着剤により貼り合せるラミネート法が採られてい

【0005】しかしながら、上記したようなラミネート 法によって得られた金属被覆アラミド樹脂基板は、基板 作成時に使用する接着剤の耐薬品性が十分でないために 銅箔をエッチング加工するに際して接着剤の膨潤や不純 物イオンの吸着を招き、特に形成された回路の間隔が狭 小である場合に回路の絶縁不良を起こす恐れがある。ま た接着剤層の耐熱性がアラミド樹脂の耐熱性よりも低い ので、基板使用時においてはんだ付け等による高熱によ って銅層の密着強度が低下してしまうので、アラミド樹 脂の優れた耐熱性を生かすことができなかった。更に、 ラミネート法では銅被覆として銅箔を使用するためにそ の厚さが限定され、特に厚さ15μm以下となると取り 扱いが困難となるために、このような薄肉の銅箔を貼り 扱いが困難となるために、このような薄肉の銅箔を貼り 合せた銅被覆アラミド基板の製造は困難であった。

【0006】一方において、FPC、TABテープなどでは、高配線密度化、高機能化が求められており、そのためには銅被覆層の厚みを小さくする傾向にあり、ラミネート法では厚みの低下に限界があった。

#### 35 [0007]

【発明が解决しようとする課題】この問題を解決する方法として、銅層をアラミト樹脂フィルムに接着剤を用いることなく直接形成する方法が考えられる。この種の樹脂フィルム上に直接金属層を形成する方法としては、ス40 パッタ法、蒸着法、無電解めっき法等があるが、これらのうち蒸着法、スパッタ法などは真空設備を使用するなど設備的にコストか掛かりすぎ、無電解めっき法による方法が最も経済的に有利な方法であると考えられる。しかしながら、現在では未だアラミト樹脂に対する無電解めっき膜の形成技術は確立しておらず、従ってこのように接着剤を使用せずに無電解めっき法を用いて銅被覆層を形成した銅被覆アラミト基板は得られていない。

【0008】本発明は、アラミト樹脂フィルムの全面または一面に銅被覆層を形成した銅被覆アラミト基板を得50 るに際しての上記の問題点を解決し、容易且つ密着性よ

# 特開平6-256960

く薄膜の銅被覆を形成した銅被覆アラミト基板を製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための本発明は、アラミト樹脂フィルムの少なくとも一面に銅被覆層を形成し銅被覆アラミド基板を製造するに際し、アラミト樹脂フィルムの少なくとも一面をヒトラジンとアルカリ金属水酸化物を含有する水溶液によってエッチング処理をした後、無電解めっきのための触媒付与処理を行い、次いで該面に導電性金属の無電解めっき処理を施し、さらに必要に応じその上に銅被覆処理を行うことを特徴とする銅被覆アラミト基板の製造方法である。

【0010】即ち、アラミド樹脂フィルムに無電解めっきによる導電性金属膜を形成するためには、その表面に無電解めっきが円滑に行われるように触媒付与を行うことが不可欠であるが、そのためにはアラミド樹脂面を親水性化して触媒付与を容易に行い得るようにする必要がある。本発明においてはその触媒付与を確実に行い得るようなアラミト樹脂面の新しい親水性化エッチング処理法を開発し得たものであり、これによって確実な触媒付与を行い、密着性の優れた無電解めっき膜を形成させることに成功したものである。

【0011】本発明において、アラミド樹脂フェルム面のエッチング処理を行うに際して用いられるエッチング用水溶液としては、抱水ヒトラジンを1~15モルデー、アルカリ金属水酸化物を0、5~5モルデーの割合で含む水溶液が好まして、且つエッチング処理に際しての該水溶液の液温は10~50℃の範囲であることが望ましい。またエッチング処理後に行われる触媒付与処理において付与される触媒金属は、パラジウム、銀、銅、ニッケル、コバルトおよび金のうちの何れか1種であることが望ましい。

【0012】次の無電解めっき処理により該触媒付与面に形成する導電性金属膜としては、銅膜のほか、ニッケル、コバルトまたはこれらの合金膜が挙げられる。そして、該導電性金属膜と必要に応じてその後に行われる銅被覆処理によって形成される銅被覆との合計の厚みはの、 $2\sim15~\mu$ の範囲とするのが望ましく、また導電性金属膜をエッケル、コバルトまたはそれらの合金によって形成した場合は、導電性金属膜の膜厚を0、 $2\sim0.02~\mu$ m程度とするのが望まして、また、該膜中に含まれる不純物の量は7重量等以下とすることが好ましい。

#### [0013]

【作用】次に本発明についてその詳細および作用について説明する。

【0014】本発明の銅被覆アラミド基板の製造方法において、エッチング処理でアラミト樹脂フィルムのエッチング液として抱水ヒトラジンとアルカリ金属水酸化物

の混合水溶液を使用するのは、アルカリ金属水酸化物によるアラミト樹脂の加水分解および抱水ヒトラジンによるアミト結合の切断作用が行われることによってアラミト樹脂フィルム面が親水性化され、その結果、その後に行われる無電解めっきのための触媒付与処理に際して、触媒核となる金属をアラミト樹脂フィルム面へ容易に吸着させることができるからである。

【0015】アルカリ金属水酸化物としては特に限定されるものでないか、価格や入手の容易性から水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが好ましい。液中のアルカリ金属水酸化物の濃度か0.5モルデーよりも小さい場合には加水分解が必ずしも十分に行われず、また5モルデーよりも大きい場合には、水溶液の粘性が高くなってアラミド樹脂表面における処理むらが発生する恐れがあるばかりでなく、無電解めっき被膜による金属層の密着強度が低下してしまう。従ってアルカリ金属水酸化物の濃度は、0.5~5モルノーの範囲とすることが望ましい。

【0016】また水溶液中の抱水ヒドラジンの濃度が120 モルデーよりも小さい場合にはアミト結合の切断が十分に行われず、また15モルデーよりも大きい場合にはエッチングが過度に行われ、例えば15μm以下の厚さのアラミド樹脂フィルム使用の場合ではエッチング後のフィルム強度が基板として使用するに耐えられなくなる上25 に、ヒドラジンのミストか多量に発生するために作業環境を悪化する。従ってヒドラジンの濃度は1~15モルーの範囲とすることが望ましい。

【0017】エッチング処理に際しての処理温度や時間は求められるエッチングの程度や、水溶液中のアルカリ 金属水酸化物とヒドラジンとの含有割合や、それぞれの 濃度などに依存するので一概に定めることはできないか、一般的には処理温度10~50℃の範囲で処理時間を0.5~5分とすればよい。エッチング処理後に行う触媒付与処理および無電解めっき処理においては、それぞれ従来から行われる一般的な処理方法を採用することができるが、触媒付与処理後の乾燥温度が10℃以下であると乾燥に時間が掛かりすぎ、また90℃以上となると触媒の活性が低下してしまう恐れがあるので、その乾燥温度を10~90℃の範囲に定めることが望ましい。

40 【0018】触媒付与処理において、アラミト樹脂フィルム面に付与される触媒金属は、バラジウム、金、銀、銅、ニッケル、コハルトのうちから無電解めっきによって析出される導電性金属の種類に応じて選択される。因に銅膜やニッケル膜を形成する場合には、触媒はパラシの公系の金属が好ましい。

【0019】また、無電解めっき処理において、アラミト樹脂フィルムの表面に形成する導電性金属としては、 銅、エッケル、コパルトまたはこれらの金属の合金のうちから選択される。このうち、エッケル、コパルトおよ 50 びそれらの合金は、銅に比べてアラミト樹脂に対する密

# 特開平6-256960

着性が高く、またその後に行われる銅被覆との密着性も高いので結果的に銅被覆層の密着性を高めることになると共に該導電性金属膜を含めた銅被覆層の含計の厚みを薄くすることができるので効果的である。

【0020】また、無電解めっきによって形成するこれ ら導電性金属膜がエッケル膜、コバルト膜、またはこれ らの金属の合金膜である場合には、その膜厚は0.02 ~ 0、2 g m程度とすることが好まして、また、該膜中 に含まれる燐などの不純物の量を7重量%以下に抑える ことが望ましい。これは不純物量が7重量%よりも大き く、また膜厚がり、00μm以下であると、薄すぎて上 記した密着性改善効果が十分に発揮されない。一方膜厚 がり、22m以上であると、その後に行われる銅被覆処 理工程によって銅被覆を形成して得られた銅被覆アラミ 下基板をこの種の配線基板上に回路形成するために常用 されるサブトラクティブ法やセミアディティブ法によっ て硫酸一硫酸第二鉄溶液などを用いた基板面における下 要部分の銅被覆層の溶解除去処理を施すに際して、回路 間にこれらの導電性金属膜が残留して回路の短絡を生ず る恐れがあるからである。

【0.0.2.1】また無電解めっきによって銅膜を形成する場合には、その後行われる銅被覆処理工程を省略することもできる。銅被覆処理を省略するような場合には、この無電解めっき処理のみにて $0...2\sim1.5$   $\mu$ mの範囲とすればよく、また無電解めっき後その上にさらに銅被をすればよく、また無電解めっき後その上にさらに銅被を強理を行う場合には、これらの処理によって形成される金属層はいずれも銅であり同種の金属であるために無電解めっき処理による銅膜の厚みの制限はなく、無電解めっき処理による銅膜の厚みの制限はなく、無電解めっきにより形成し得る範囲で任意の厚さにすればよい。しかしながら銅被覆処理を電気めっき法により行う場合を考慮すると、この無電解めっき膜が0...2  $\mu$ m以上にすることが望まれる。

【0022】これら、無電解めっきによる導電性金属膜 形成後、その上に必要に応じて無電解めっき法または電 気めっき法による銅被覆層の形成を行うが、銅被覆層の 厚みは無電解めっき膜部分を含めた合計での、2~15 μmの範囲とすることが望ましい。これは得られた銅被 覆アラミト基板を使用して、FPCやTABテープ等の 配線板を作成するに際して、上記銅被覆層の厚さがり、 2 μm 未満であると、基板上に配線部形成のための電気 銅めっきを行う場合に上記したような理由により良好な 電気めっきが行われ難く、一方15ヵmより大きくなる とサプトラクティフ法を採用して銅被覆層をエッチング して配線部を形成する場合に、エッチング時間が長くな るために形成される銅配線部におけるサイドエッチング の幅が大きくなり、配線幅および配線ビッチを小さくと ることができなくなり、配線の高密度化を果たすことが できなくなるからである。

【0023】なお、本発明において行われる導電性金属膜の形成のための無電解めっき処理工程および銅被電処理工程において行われる無電解銅めっき処理または電気銅めっき処理における処理手順は、従来採用される手順と位等でもることがたいのでその詳細な説明は必要する。

05 と何等変わることがないのでその詳細な説明は省略する。

[0024]

【実施例】次に本発明の実施例について述べる。 実施例 1

- 10 試料基板材料として30cm×30cmで厚き50μmの旭化成工業社製「アラミカ50R型」アラミド樹脂フェルムを用い、該試料基板を5モルブ1の抱水ヒトラジンと3モルノ1の水酸化カリウムを含有する水溶液中に25℃で60秒間浸漬してその表面を親水性にした後十分に水洗した。その後、片面をマスキングして触媒金属としてハラシウムと錫を付着させるために、コロイト系触媒付与剤である奥野製業社製「OPC-80キャタリストM」を使用して25℃で5分間の触媒付与処理を施し、水洗をした後触媒活性化剤として奥野製業社製「OPC-555アクセレーター」を用いて25℃で7分間の促進処理を施し、さらに十分な水洗を行った後30℃
- の促進処理を施し、さらに十分な水洗を行った後30℃ の冷風で乾燥した。この基板について表面に付着した触 媒金属層を調べたところ、明らかにバラジウムおよび錫 が検出された。
- 25 【0025】次にこの基板表面に表1に示す条件で銅の 無電解めっきを行った。

[0026]

#### 【表1】

(無電解銅めっき液組成)

30	CuSO <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	:	$1.0  \mathrm{g} \times 1$
	EDTA • 2 N a	:	3.0  g + 1
	37%HCHO	:	5 g + 1
	ジピリシル	:	20 mg, 1
	PEG#1000	:	0.5g, 1

35 (無電解めっき条件)

 温
 度
 : 65℃

 撹
 拌
 : 空気撹拌

 時
 間
 : 10分間

その結果、基板表面に厚さ0.4μmの厚さの銅層を有40 する銅被覆アラミド基板を得ることができた。

【0027】次にこの銅被覆アラミト基板における銅層 とアラミト樹脂フィルムとの間の密着強度の測定を行っ た。測定の手順は次の通りである。

【0028】銅被覆アラミド基板の銅層面に表2に示す 45 条件で電気めっきを行い、全体として厚みが35 / mの 銅層を形成した。

[0029]

【表2】

(電気銅めっき液組成)

 $50 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  . 120 g/1

# 特開平6-256960

 $H_2 S O_4$  :  $1.5.0 g \times 1$ 

(電解条件)

度 : 25℃

陰極電流密度 : 2 A / d m<sup>2</sup>

**搅** 拌 : 空気撹拌

時 間 : 90分間

次に、該銅層表面にレジストとして花見化学工業社製 ANOTECH」を、スクリーン印刷により塗布し、乾燥後塩化第二鉄350/1/溶液中で不要部分の銅層を溶解除去し、幅1mm、長さ100mmの帯状パターンを形成した。その後該基板を水平な場所に設置固定し、銅層の一端を基板に対して直角方向に引き上げ、引き刺すことによって密着強度の側定を行った。その結果、得られた密着強度は750g/cmであった。

【0030】以上の結果より、本発明の方法により得られた銅被覆アラミド基板における銅層とアラミド樹脂フィルムとの間の密着強度は良好であり、FPC、TABテープ等の配線基板材料として十分使用可能であることが判かる。

#### 実施例2

試料基板として実施例1と同様のアラミド樹脂フィルムを用いて、実施例1と同様の手順でアラミト樹脂フィルム表面のエッチング処理を行った後、触媒金属としてパラシウムを付与するために、アルカリイオン系触媒である奥野製業社製「OPC-504ンデューサー」を使用して40℃で6分間の処理を行った後、水洗を行い、次いて奥野製薬社製「OPC-150クリスター」を使用して25℃で5分間の促進処理を行い、水洗後80℃の温風で乾燥した。この基板について表面に付着した触媒金属を調べたところ、明らかにバラジウムが検出された。

【0031】この基板について実施例1と同様の手順で 0.4 μmの銅層を有する銅被覆アラミト基板を得ることができた。次いで、実施例1と同様の手順でこの銅被 覆アラミド基板における銅層とアラミド樹脂フィルム間の密着強度の測定を行ったところ、密着強度は720 g に mであった。

【0032】以上の結果より、本発明の方法により得られた銅被覆アラミト基板における銅屑とアラミト樹脂フィルムとの間の密着強度は良好であり、FPC、TABテープ等の配線基板材料として使用するに耐える十分なものであることが判かる。

#### 実施例3

試料基板として実施例1と同様のアラミト樹脂フィルムを用い、無電解めっきによる銅膜の形成までの工程までを実施例1と同様の手順で行い、さらにこの上に実施例1における表2に示す条件のうち、めっき時間のみを30分に換えて電気めっきによる銅被覆処理を行った。この結果アラミド樹脂フィルム上に12点mの厚みの銅層を有する銅被覆アラミド基板が得られた。

【0033】次いで、該銅被覆アラミト基板における銅層とアラミト樹脂フィルム間の密着強度を測定するために、銅層上に上記のめっき条件でさらに60分の電気めっきを行い合計の厚みが35μmの銅層を形成し、その65後は実施例1上同様の手順で密着強度の側定を行った。借られた密着強度は750g/cmであった。

【0034】以上の結果より、本発明の方法により得られた銅被覆アラミト基板における銅層とアラミト樹脂フィルムとの間の密着強度は良好であり、該基板は、FP C、TABテープ等の配線基板材料として十分に使用可能であることが判かる。

#### 実施例4

アラミド樹脂フィルム表面のエッチング処理液として、 10モルデ1の抱水ヒドラジンと5モルデ1の水酸化ナ 15 トリウムを含有する25℃の水溶液を使用し、30秒間 のエッチング処理を行った以外は実施例1と同様の手順 で0.4ヵmの銅層を有する銅被覆アラミト基板を作成 した。

【0035】次いで、該銅被覆アラミド基板の銅層とア 20 ラミド樹脂フィルムとの間の密着強度を実施例1と同様 の手順で測定した結果、密着強度は800g/cmであった。

【0036】以上の結果より、本発明の方法により得られた銅被覆アラミト基板における銅層とアラミド樹脂フ25 イルムとの間の密着強度は良好であり、該基板はFPC、TABテープ等の配線基板材料として十分に使用可能であることが判かる。

### 比較例 1

アラミト樹脂フィルム表面のエッチング処理液として、 30 0.5モルデーの抱水ヒドラジンと 0.5モルデーの水酸化ナトリウムを含有する 5.0 ℃の水溶液を使用し、 5.分間のエッチング処理を行った以外は実施例 1.と同様の手順で銅被覆アラミト基板を作成したところ、無電解めっきによってアラミト樹脂フィルム上に銅層を形成することができるものの、銅層とアラミド樹脂フィルムの界面で膨れが多く発生し、満足な銅被覆アラミド基板を得ることができなかった。

【0037】以上の結果より、アラミト樹脂フィルム表面のエッチング処理を本発明の好ましい範囲を逸脱した 40 条件でエッチング処理した場合には、FPC、TABテープ作成用材料として満足し得る性能の銅被覆アラミド 基板を得られないことがあることが判かる。

#### 比較例2

アラミト樹脂フェルム表面のエッチング処理液として、 45 0.18モル、1の抱水ヒトラジンとフモル、1の水酸 化ナトリウムを含有する25℃の水溶液を使用し、1分 間のエッチング処理を行った以外は実施例1上同様の手 順て銅被覆アラミト基板を作成し、次いで、実施例1と 同様の手順でこの銅被覆アラミト基板における銅層とア ラミト樹脂フェルム間の密着強度の測定を行ったとこ

# 特開平6-256960

ろ、密着強度は $0.6 \, \mathrm{kg/cm}$ ときわめて低い値を示した。

【0038】以上の結果より、アラミド樹脂フィルム表面のエッチング処理を、本発明の好ましい範囲より高い含有量で抱水ヒドラジンおよび水酸化アルカリを含むエッチング処理液を使用して行った場合には密着強度が1kg//1以下となり、FPC、TABテープ等の配線基板作成用材料として満足し得る性能の銅被覆アラミド基板を得られないことが判かる。

実施例5

(無電解ニッケルめっき液組成)

Ni C  $L_2$ ・6  $H_3$  O Na  $H_3$  P  $O_2$ ・ $H_2$  O クエン酸ナトリウム

рΗ

(無電解めっき条件)

温度 時間

次いて、さらにこの基板に実施例1の表1に示したと同様の条件で銅の無電解めっき処理を行い厚さ0. 4  $\mu$ mの銅層を形成した。次いで、この基板について、銅層とアラミド樹脂間の密着強度および配線形成後の基板におけるニッケル膜の残留状況を調べるために、該基板上に実施例1の表2で示したと同様の条件で銅の電気めっき処理を行い全体として3 5  $\mu$ mの厚さの銅層を形成した。

【0040】その後、この銅被覆アラミド基板の銅被覆上にアクリル樹脂系のフォトレシストを10μmの厚さに塗布し、70℃で30分間焼成した後、配線幅が200μmになるように基板上にマスキングを施し、該フォトレジスト層に300mj/cm²の紫外線を照射して露光を行った後現像を行って帯状の回路パターンを形成した。その後、パターン形成により露出した銅面を表4に示す条件でエッチング処理を行うことにより配線回路を形成した。

[0041]

【表4】

(エッチング液組成)

 $H_2O_2$ 

: 100g, 1

 $H_2\,S\, \bar{\ominus}_4$ 

: 150g, 1

(処理条件)

温度

: 25℃

(無電解コバルトめっき液組成)

CoSo』・7H』O NaH』PO』・H』O クエン酸ナトリウム

рΗ

(無電解めっき条件)

温 度時 間

試料基板材料として実施例1と同様のアラミド樹脂フィルムを用い、パラジウムおよび錫による触媒付与および活性化処理までを実施例1と同様の手順で行った。次に、この基板について、表3に示す条件でニッケルの無電解めっきを行ったところ、基板表面に厚さ0.05元mの無電解ニッケルめっき被膜を形成することができた。また、このニッケル被膜には7重量%の燐が不純物として含有されていた。

[0039]

10 【表3】

: 0.1モルイト: 0.1モルノト

: 0.2モル,´I

: 9

: 60℃ : 30秒間

時 間 : 4分間

20 撹 拌 : 揺動撹拌

次いで、4wt%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて60℃で1分間処理して残留レジスト層の剥離除去を行い、顕微鏡により配線間の観察を行ったところ、配線間にはニッケル層の残留は認められなかった。また銅被覆25とアラミド樹脂フィルムとの密着強度を測定したとこ

25 とアフミド樹脂フィルムとの密看強度を測定したところ、1 1 0 0 g , g c m と良好な値を示した。

【0042】これらの結果より、本発明によりアラミド 樹脂フィルムの一面に無電解めっきによって厚さ0.0 5 μmで、不純物の燐の含有量が7%である無電解ニッ 30 ケル膜を形成した後、その上に銅被覆を形成した銅被覆 アラミド樹脂基板は、その後に形成された配線回路間に ニッケル層の残留を生することなく、また銅被覆は高い 密着強度を有するのでFPC、TABテープ作成用材料 として十分に使用可能であることが判かる。

35 実施例 6

試料基板として実施例1と同様のアラミド樹脂フィルムを用い、無電解めっきのための触媒付与および活性化処理工程までを実施例1と同様の手順で行った後、さらに表5に示す条件でコハルトの無電解めっきを行った。

40 [0043]

【表5】

: 0.05モル 1 : 0.2モル/1

: 0.2モル/1

: 10

: 60℃ : 2分間

# 特開平6-256960

その結果、アラミド樹脂フィルム上に厚さ $0.03\,\mu\mathrm{m}$ の無電解コバルトめっき膜を形成することができた。またこのコバルト被膜には3重量%の燐が不純物として含有されていた。以後は実施例1と同様の手順で銅層を被覆し、無電解コバルトめっき層を有する銅被覆アラミド樹脂基板を作成し、配線回路の形成を行った。

【0044】次に、この基板について実施例5と同様にして、顕微鏡により配線間の観察を行ったところ、配線間にはニッケル層の残留は認められなかった。また銅被覆とアラミト樹脂フィルムとの密着強度を測定したところ、1000g/cmと良好な値を示した。

### 実施例7

アラミド樹脂フィルムの両面にニッケルの無電解めっき を施した以外は、実施例 5 と同様の手順でアラミド樹脂 基板を作成し、配線回路を形成した。

【0045】次にこの基板の両面について実施例1と同様にして、顕微鏡により配線間の観察を行ったところ、配線間にはニッケル層の残留は認められなかった。また両面における銅被覆とアラミド樹脂フィルムとの密着強

(無電解ニッケルめっき液組成)

Ni Cl $_2$ ・6H $_2$ O $_2$ い aH $_2$ P $O_2$ ・ $H_2$ O $_3$ クエン酸ナトリウムpH

(無電解めっき条件)

温 時間

以後の配線回路の形成までの処理を実施例5と同様の手順で行い、顕微鏡により配線間の観察を行ったところ、配線間にはニッケルの残留が認められた。

【0048】以上の結果より、アラミト樹脂フィルム表面に形成した無電解ニッケル膜の膜厚が0.1 μm以下で、不純物含有量が10%以上のニッケル合金層を有する場合には、銅被覆アラミド基板は、銅のエッチング工程においてニッケル層が残留するので、絶縁抵抗が低下し、配線基板材料として著しく信頼性に欠けるものとなることが判かった。

実施例8 (TABテープの作成試験)

試料基板として実施例1と同様のアラミト樹脂フィルムを用い、無電解めっきによる銅膜の形成処理までを実施例5と同様の手順で行った後、該無電解銅めっき膜上に実施例1に示された表2の条件のうち、めっき時間のみを60分から30分に換えて電気鋼めっきを行った。

【0049】以上の処理により、アラミト樹脂フィルムの一面に0.05μmの無電解ニッケルめっき膜を有し、その上に無電解めっき膜と電気銅めっき膜との合計で12μmの銅被覆を有する銅被覆アラミド樹脂基板が得られた。

【0050】次いで、この銅被覆アラミト樹脂基板の銅被覆上にアクリル樹脂系のフォトレジストを10μmの

度を測定したところ、それぞれ1050g。cmと950g.cmと良好な値を示した。

【0046】これらの結果より、本発明によりアラミド 樹脂フィルムの両面に無電解めっきによって厚さ0.0 5元mで、不純物の燐の含有量が7%の無電解ニッケル 被膜を形成した銅被覆アラミト樹脂基板は、形成された 配線回路間にニッケル層の残留を生ずることなく、また 銅被覆は高い密着強度を有するのでFPC、TABテー プ用基板として高い信頼性を有するものであることが判 10 かる。

#### 比較例3

触媒付与および活性化処理までを実施例5と同様の手順で行った基板について、表6に示す条件でニッケルの無電解めっきを行った。得られた無電解めっき被膜の厚さは、0.03μmであった。またこのニッケル被膜には12重量%の燐が不純物として含まれていた。

[0047]

【表6】

: 0.1モルバト : 0.1モルバト : 0.1モルバト : 5.6

> : 60℃ : 1分間

厚さに塗布し、7.0 でで3.0 分間焼成した後、最小配線幅が6.0  $\mu$  mの TABバターン用マスクを基板上にマス 30 キングし、フォトレシスト層に3.0.0 m j  $\mu$  c m  $\mu$  の紫外線を照射して露光を行った後現像を行った。その後、パターン形成により露出した銅面を表7 に示す条件でエッチング処理を行った。

[0 0 5 1]

5 【表7】

(エッチング液組成)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 100g.11 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 150g.11 (処理条件)

 40 温
 度
 : 30℃

 時
 問
 : 1分間

 撹
 拌
 : 括動撹拌

次いで、4×1%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて6 0℃で1分間処理して残留レジスト層の剥離除去を行っ 45 た。その結果、最小配線幅が60~mのTABパターン を基板上に形成することができ、配線間にはニッケルの 残留は認められなかった。また配線回路を形成する銅層 の密着強度も1000g/cmと十分に高いものであった

50 【0052】その後、この基板の両面にゴム系のフォト

# 特開平6-256960

【0.0.5.3】その結果、最小配線幅が $6.0 \mu$ mの配線回路を有するTAB用リードを形成した基板を作成することができた。

【0054】以上の結果は、本発明により作成した銅被 覆アラミド樹脂基板は高配線密度TABテープ作成用の 基板として十分使用することができることを示してい る。

### 05 [0055]

ある。

【発明の効果】以上述べたように、本発明によるときは、アラミド樹脂フィルム上に接着剤を使用することなく、容易に無電解めっきによる銅、ニッケル、コバルトなどの導電性金属膜を形成することができ、これによって密着強度が高い薄膜の銅被覆層を形成した銅被覆アラミド樹脂基板を得ることができるので、高配線密度のFPCやTABテープ作成用の材料としてきわめて有用で